



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) 国際特許分類6 C08L 63/00, C08K 3/00, 3/22, 9/02, H01L 23/29</p> | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO99/01507</p> <p>(43) 国際公開日 1999年1月14日(14.01.99)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02980</p> <p>(22) 国際出願日 1998年7月2日(02.07.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/177167 1997年7月2日(02.07.97) JP 特願平10/112134 1998年4月22日(22.04.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友ベークライト株式会社 (SUMITOMO BAKELITE COMPANY, LTD.)[JP/JP] 〒140-0002 東京都品川区東品川2丁目5番8号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 前田将克(MAEDA, Masakatu)[JP/JP] 岩崎慎一(IWASAKI, Shinichi)[JP/JP] 〒140-0002 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 内山 充(UCHIYAMA, Mitsuru) 〒101-0041 東京都千代田区神田須田町一丁目4番1号 TSI須田町ビル8階 Tokyo, (JP)</p> | | <p>(81) 指定国 CN, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> |
| <p>(54)Title: EPOXY RESIN COMPOSITIONS FOR ENCAPSULATING SEMICONDUCTORS, AND SEMICONDUCTOR DEVICES</p> <p>(54)発明の名称 半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び半導体装置</p> <p>(57) Abstract Epoxy resin compositions for encapsulating semiconductors, which are free of halogen compounds and antimony compounds and excellent in flame retardancy, high-temperature storability and reliability on moisture resistance; and semiconductor devices. The compositions are characterized by comprising (A) an epoxy resin, (B) a phenol resin curing agent, (C) a curing accelerator, (D) an inorganic filler and (E) zinc molybdate as indispensable components; and the devices are characterized by being encapsulated with the above compositions.</p> | | |

(57)要約

ハロゲン化合物及びアンチモン化合物を含むことなく、優れた難燃性を有し、高温保管性と耐湿信頼性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び半導体装置を提供する。

(A) エポキシ樹脂、(B) フェノール樹脂硬化剤、(C) 硬化促進剤、(D) 無機充填材及び(E) モリブデン酸亜鉛を必須成分とすることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物、並びに、該樹脂組成物を用いて封止してなることを特徴とする半導体装置。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|-----------|----|-----------------------|----|------------|
| AL | アルバニア | FI | フィンランド | LK | スリ・ランカ | SI | スロヴェニア |
| AM | アルメニア | FR | フランス | LR | リベリア | SK | スロヴァキア |
| AT | オーストリア | GA | ガボン | LS | レソト | SL | シエラ・レオネ |
| AU | オーストラリア | GB | 英国 | LT | リトアニア | SN | セネガル |
| AZ | アゼルバイジャン | GD | グレナダ | LU | ルクセンブルグ | SZ | スワジランド |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GE | グルジア | LV | ラトヴィア | TD | チャード |
| BB | バルバドス | GH | ガーナ | MC | モナコ | TC | ターゴ |
| BE | ベルギー | GM | ガンビア | MD | モルドヴァ | TJ | タジキスタン |
| BF | ブルキナ・ファソ | CN | ギニア | MG | マダガスカル | TM | トルクメニスタン |
| BG | ブルガリア | GW | ギニア・ビサウ | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国 | TR | トルコ |
| BJ | ベナン | GR | ギリシャ | ML | マリ | TT | トリニダード・トバゴ |
| BR | ブラジル | HR | クロアチア | MN | モンゴル | UA | ウクライナ |
| BY | ベラルーシ | HU | ハンガリー | MR | モーリタニア | UG | ウガンダ |
| CA | カナダ | ID | インドネシア | MT | マラウイ | US | 米国 |
| CC | 中央アフリカ | IE | アイルランド | MW | メキシコ | UZ | ウズベキスタン |
| CG | コンゴ | IL | イスラエル | MX | メキシコ | VN | ヴェトナム |
| CH | スイス | IN | インド | NE | ニジェール | YU | ユーゴスラビア |
| CI | コートジボワール | IS | アイスランド | NL | オランダ | ZW | ジンバブエ |
| CM | カメルーン | IT | イタリア | NO | ノルウェー | | |
| CN | 中国 | JP | 日本 | NZ | ニュージーランド | | |
| CU | キューバ | KE | ケニア | PL | ポーランド | | |
| CY | キプロス | KG | キルギスタン | PT | ポルトガル | | |
| CZ | チェコ | KP | 北朝鮮 | RO | ルーマニア | | |
| DE | ドイツ | KR | 韓国 | RU | ロシア | | |
| DK | デンマーク | KZ | カザフスタン | SD | スーダン | | |
| EE | エストニア | LC | セントルシア | SE | スウェーデン | | |
| ES | スペイン | LI | リヒテンシュタイン | SG | シンガポール | | |

明細書

半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び半導体装置

技術分野

本発明は、半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び半導体装置に関する。さらに詳しくは、本発明は、ハロゲン系難燃剤、アンチモン系難燃剤を含まず、高温保管性、難燃性、耐湿信頼性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びこれを用いた半導体装置に関する。

背景技術

従来より、ダイオード、トランジスタ、集積回路などの電子部品は、主にエポキシ樹脂組成物で封止されている。これらのエポキシ樹脂組成物中には、難燃性を付与するために、ハロゲン系難燃剤及びアンチモン化合物が配合されていて、高温においてハロゲンガスあるいはハロゲン化アンチモンガスの発生による難燃化を図っている。

しかし、このような方法では、電子部品が高温にさらされている間にも、ハロゲンガスあるいはハロゲン化アンチモンガスが発生し、アルミニウム配線の腐食や、チップのアルミパッドと金線の結合部の切断などの不良を招き、大きな問題となっている。また、環境及び衛生の面からも、ハロゲン系難燃剤やアンチモン化合物を使用しない難燃性に優れたエポキシ樹脂組成物の開発が要求されている。

このような問題に対して、使用環境より高いガラス転移温度を有するエポキシ樹脂とフェノール樹脂硬化剤を組み合わせた樹脂組成物などを使用し、高温保管中のハロゲンガスやハロゲン化アンチモンガスの拡散を低減させて高温保管性を改善する方法、イオン捕捉剤を添加して、高温保管中に発生するハロゲンガスやハロゲン化アンチモンガスを捕捉する方法、さらにこれら2種を組み合わせた方法などが使われている。

また、近年、電子部品の表面実装化、小型化、薄型化が進み、回路基板への実

装時の耐半田性向上の要求が厳しくなっており、耐半田クラック性と高温保管性の両方を満足するエポキシ樹脂組成物が望まれている。しかし、ハロゲン化合物又はハロゲン化合物とアンチモン化合物を併用した難燃剤を配合した耐半田クラック性に優れたエポキシ樹脂組成物でも、ガラス転移温度が低いと、イオン捕捉剤を添加しても高温保管性が不十分となり、一方、ガラス転移温度が高いエポキシ樹脂組成物では、耐半田クラック性が不十分である。そのため、ガラス転移温度が低くても、高温保管性に優れたエポキシ樹脂組成物が提供されるまでに至っていない。

さらに、ハロゲン系難燃剤やアンチモン化合物以外に、種々の難燃剤が検討されている。例えば、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムなどの金属の水酸化物や、ホウ素系化合物などが検討されてきたが、これらは多量に配合しないと難燃性の効果が発現せず、しかも不純物が多く耐湿信頼性に問題があることから実用化されていない。赤リン系の難燃剤は少量の添加で効果があり、エポキシ樹脂組成物の難燃化に有用であるが、赤リンは微量の水分と反応し、ホスフィンや腐食性のリン酸を生じるため、耐湿信頼性に問題がある。このために、難燃性及び耐湿信頼性が両立し、ハロゲン系難燃剤及びアンチモン化合物を使用しないエポキシ樹脂組成物が望まれている。

本発明は、ハロゲン化合物及びアンチモン化合物を含むことなく、優れた難燃性を有し、高温保管性と耐湿信頼性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び半導体装置を提供することを目的としてなされたものである。

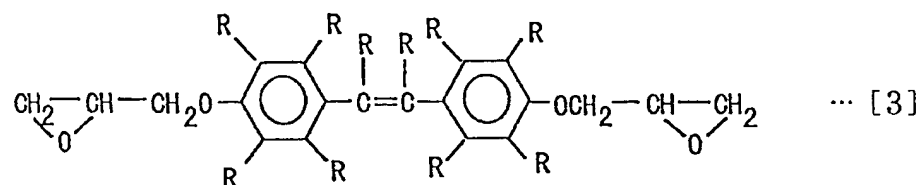
発明の開示

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、モリブデン酸亜鉛を用いることにより、難燃性を低下させることなく、エポキシ樹脂組成物の高温下での長期信頼性を著しく向上し得ることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

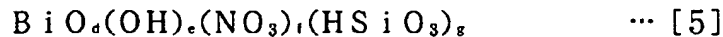
すなわち、本発明は、

(1) (A) エポキシ樹脂、(B) フェノール樹脂硬化剤、(C) 硬化促進剤、

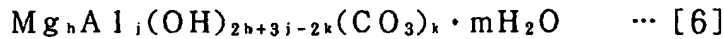
(4) エポキシ樹脂が式〔1〕、式〔2〕又は式〔3〕で示される結晶性エポキシ樹脂である第(1)項、第(2)項又は第(3)項記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物、



0.4である。)



(ただし、式中、 $d=0.9\sim 1.1$ であり、 $e=0.6\sim 0.8$ であり、 $f+g=0.2\sim 0.4$ である。)



(ただし、式中、 $0 < j/h \leq 1$ であり、 $0 \leq k/j < 1.5$ であり、 m は正数である。)、

(6) 第(1)項、第(2)項、第(3)項、第(4)項又は第(5)項記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて封止してなることを特徴とする半導体装置、を提供するものである。

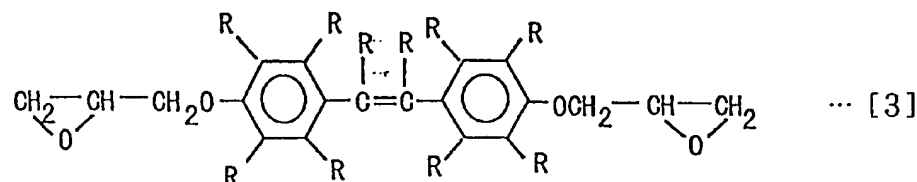
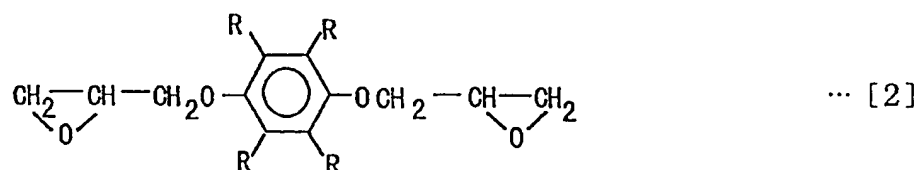
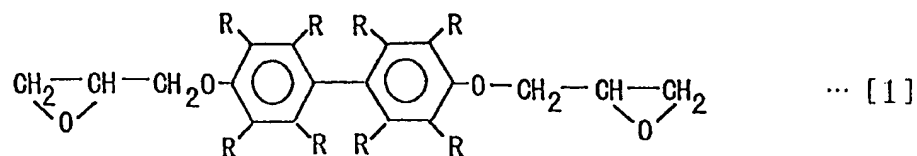
発明を実施するための最良の形態

本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、(A)エポキシ樹脂、(B)フェノール樹脂硬化剤、(C)硬化促進剤、(D)無機充填材及び(E)モリブデン酸亜鉛を必須成分とする。

本発明組成物に用いる(A)エポキシ樹脂に特に制限はなく、1分子中にエポキシ基を2個以上有するモノマー、オリゴマー、ポリマーなどを用いることができる。このようなエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、含臭素エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA D型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ヒドロキノン型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、アルキル変性トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリアジン核含有エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂などを挙げることができる。これらのエポキシ樹脂は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせて用いることもできる。

これらの中で、結晶性エポキシ樹脂である式[1]、式[2]及び式[3]で示されるビスフェニル型エポキシ樹脂、ヒドロキノン型エポキシ樹脂及びスチルベ

ン型エポキシ樹脂を特に好適に使用することができる。



ただし、式中、Rは水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～12のアルキル基であり、複数のRはたがいに同一であっても異なってもよい。式[1]、式[2]及び式[3]で示される結晶性エポキシ樹脂は、低粘度でありシリカなどの無機充填材を多量に配合できるので、これを用いた樹脂組成物は、耐半田クラック性に優れている。一方、硬化物のガラス転移温度が低くなるため高温保管性には難点があるが、本発明で用いるモリブデン酸亜鉛と組み合わせることにより、高温保管性を向上でき、耐半田クラック性と高温保管性を両立することができる。

本発明組成物に用いる(B)フェノール樹脂硬化剤に特に制限はなく、1分子中にフェノール性水酸基を2個以上有するモノマー、オリゴマー、ポリマーなどを用いることができる。このようなフェノール樹脂硬化剤としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、キシリレン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、トリフェノールメタン型ノボラック樹脂などを挙げることができる。これらのフェノール樹脂硬化剤は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせ用いることもできる。これらの中で、フェノールノボラック樹脂、

ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、キシリレン変性フェノール樹脂及びテルペン変性フェノール樹脂を特に好適に用いることができる。フェノール樹脂硬化剤は、樹脂組成物中のエポキシ樹脂のエポキシ基数と、フェノール樹脂硬化剤のフェノール性水酸基数の比が、0.8～1.3となるよう配合することが好ましい。

本発明組成物に用いる(C)硬化促進剤に特に制限はなく、例えば、アミン系硬化促進剤、ポリアミノアミド系硬化促進剤、酸無水物系硬化促進剤、塩基性活性水素化合物、リン系硬化促進剤、イミダゾール類などを挙げることができる。これらの硬化促進剤は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせて用いることもできる。これらの硬化促進剤の中で、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7、トリフェニルホスフィン及び2-メチルイミダゾールを特に好適に使用することができる。

本発明組成物に用いる(D)無機充填材に特に制限はなく、例えば、溶融シリカ粉末、結晶シリカ粉末、アルミナ、窒化珪素などを挙げることができる。これらの無機充填材は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせることもできる。無機充填材の配合量に特に制限はないが、成形性と耐半田クラック性のバランスを考慮すると、全エポキシ樹脂組成物中に60～95重量%含有させることが好ましい。無機充填材の含有量が全エポキシ樹脂組成物中60重量%未満であると、吸水率上昇に伴う耐半田クラック性の低下を生ずるおそれがある。無機充填材の含有量が全エポキシ樹脂組成物中95重量%を超えると、ワイヤスリーブ及びパッドシフトなどの成形時に問題が生ずるおそれがある。

本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、(E)モリブデン酸亜鉛を含有する。本発明組成物において、モリブデン酸亜鉛は難燃剤として作用し、モリブデン酸亜鉛を配合した樹脂組成物で封止された半導体装置の難燃性の維持と、高温下における長期信頼性を著しく向上させることができる。モリブデン酸亜鉛は、従来、塩化ビニル樹脂の発煙抑制剤、難燃剤として有効であることが知られていたが、半導体用封止材料については適用されていなかった。モリブデン酸亜鉛の

難燃機構は、モリブデン酸亜鉛が、硬化した樹脂成分の炭化を促進することが知られていることから、燃焼時に炭化を促進することにより、空気中の酸素との遮断が起こり、燃焼が止まり難燃化が達成されと考えられる。

本発明組成物において、モリブデン酸亜鉛は、単独で用いることもできるが、モリブデン酸亜鉛が無機系物質を被覆した形態で用いることが好ましい。モリブデン酸亜鉛は吸湿する傾向があり、モリブデン酸亜鉛の配合量が多くなると半導体装置の吸湿率が高くなり、耐半田クラック性と耐湿信頼性が低下するおそれがある。このために、遷移金属、溶融球状シリカ、溶融破碎シリカ、アルミナクレー、タルク、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、窒化アルミニウム、窒化珪素、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウムなどの無機系物質をコア材としてモリブデン酸亜鉛で被覆して用いることが好ましい。無機系物質をモリブデン酸亜鉛で被覆することにより、難燃剤として表面のモリブデン酸亜鉛のみが作用し、モリブデン酸亜鉛の配合量の増加による吸湿率の上昇を抑えることができる。

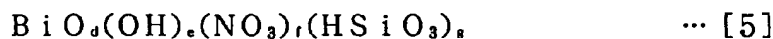
モリブデン酸亜鉛で被覆する無機系物質としては、シリカを好適に使用することができる。シリカは不純物が少なく、モリブデン酸亜鉛による被覆が不十分であっても、シリカに起因する耐湿信頼性の低下が生ずるおそれがない。使用するシリカに特に制限はなく、結晶質シリカ、非晶質シリカのいずれをも使用することができるが、溶融球状シリカを特に好適に使用することができる。溶融球状シリカをコア材とするモリブデン酸亜鉛は、溶融球状シリカ自体が流動性に優れているため、これを添加しても樹脂組成物の流動性、硬化物の機械的強度などの諸特性を損なうことがない。

本発明組成物において、モリブデン酸亜鉛の被覆量は、溶融球状シリカとモリブデン酸亜鉛の合計量の5～40重量%であることが好ましい。また、溶融球状シリカをモリブデン酸亜鉛で被覆した粒子の平均粒径は0.5～50 μ mであることが好ましく、最大粒径は100 μ m以下であることが好ましい。全エポキシ樹脂組成物中のモリブデン酸亜鉛の含有量は、0.05～20重量%であることが好ましく、0.5～10重量%であることがより好ましい。モリブデン酸亜鉛の含有量が0.05重量%未満であると、十分な難燃性が得られないおそれがある。

る。モリブデン酸亜鉛の含有量が20重量%を超えると、エポキシ樹脂組成物中のイオン性不純物が増加し、プレッシャークッカーテストなどにおける耐湿信頼性が低下するおそれがある。

熔融球状シリカをモリブデン酸亜鉛で被覆する方法に特に制限はなく、例えば、下記の方法によりモリブデン酸亜鉛で被覆された熔融球状シリカを得ることができる。すなわち、酸化モリブデンと熔融球状シリカを水に混合してスラリーを調製して70℃に加熱し、このスラリーに酸化亜鉛のスラリーを徐々に添加して混合し、約1時間攪拌する。ろ過により固形物を分離し、110℃で水分を除去したのち、粉碎する。次いで、550℃で8時間焼成することによりモリブデン酸亜鉛で被覆された熔融球状シリカを得ることができる。モリブデン酸亜鉛で被覆された無機系物質には市販品もあり、例えば、Sherwin Williams などから入手することもできる。

本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物には、イオン捕捉剤を配合することができる。配合するイオン捕捉剤に特に制限はないが、式[4]、式[5]及び式[6]で示される化合物を特に好適に使用することができる。



ただし、式[4]において、 $a=0.9\sim 1.1$ であり、 $b=0.6\sim 0.8$ であり、 $c=0\sim 0.4$ である。式[5]において、 $d=0.9\sim 1.1$ であり、 $e=0.6\sim 0.8$ であり、 $f+g=0.2\sim 0.4$ である。また、式[6]において、 $0 < j/h \leq 1$ であり、 $0 \leq k/j < 1.5$ であり、 m は正数である。

本発明組成物にイオン捕捉剤を配合することにより、ハロゲンアニオン、有機酸アニオンなどを捕捉して、樹脂成分などに含まれるイオン性不純物を減少させることができる。これらのイオン性不純物は、アルミニウムの配線やパッドを腐食するが、イオン捕捉剤を配合することにより、イオン性不純物を捕捉し、アルミニウムなどの腐食を防止することができる。イオン捕捉剤は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせることもできる。イオ

ン捕捉剤の含有量は、全エポキシ樹脂組成物中0.1～5重量%であることが好ましい。イオン捕捉剤の含有量が全エポキシ樹脂組成物中0.1重量%未満であると、イオン性不純物の捕捉が不十分で、プレッシャークッカーテストなどの環境試験における耐湿信頼性が不足するおそれがある。イオン捕捉剤の含有量が全エポキシ樹脂組成物中5重量%を超えると、エポキシ樹脂組成物の難燃性が低下するおそれがある。

本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、必要に応じて、その他の添加剤を配合することができる。その他の添加剤としては、例えば、シランカップリング剤、カーボンブラック、ベンガラなどの着色剤、天然ワックス、合成ワックスなどの離型剤、シリコンオイル、ゴムなどの低応力添加剤などを挙げることができる。

本発明組成物の製造方法に特に制限はなく、例えば、(A)エポキシ樹脂、(B)フェノール樹脂硬化剤、(C)硬化促進剤、(D)無機充填材、(E)モリブデン酸亜鉛、(F)イオン捕捉剤、その他の添加剤などを、ミキサーなどを用いて十分に均一に混合したのち、さらに熱ロール、ニーダーなどを用いて熔融混練し、冷却後粉砕することができる。本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、電気部品、電子部品であるトランジスタ、集積回路などの被覆、絶縁、封止などに、トランスファーモールド、コンプレッションモールド、インジェクションモールドなどの成形方法により硬化成形し、適用することができる。

実施例

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

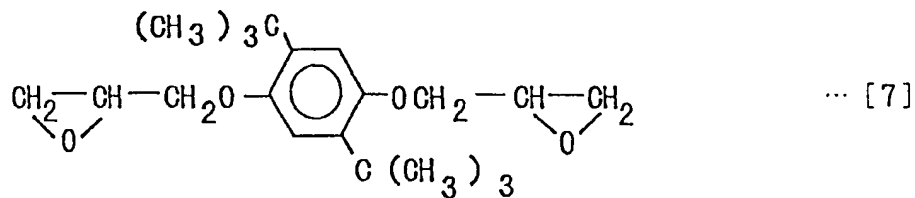
なお、実施例及び比較例で用いたエポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤、イオン捕捉剤の略号及び構造を、以下にまとめて示す。

(1) ビフェニル型エポキシ樹脂

油化シェルエポキシ(株)製、YX4000K、融点105℃、エポキシ当量185 g/eq。

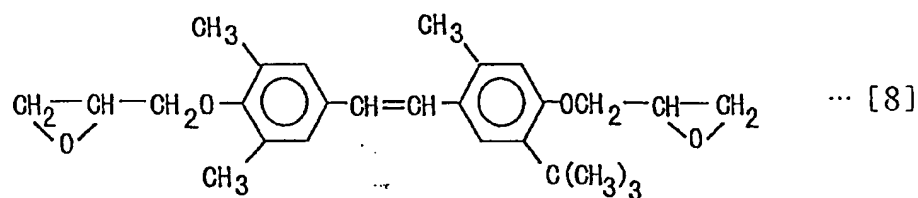
(2) エポキシ樹脂 1

式〔7〕で示されるエポキシ樹脂。



(3) エポキシ樹脂 2

式〔8〕で示されるエポキシ樹脂。

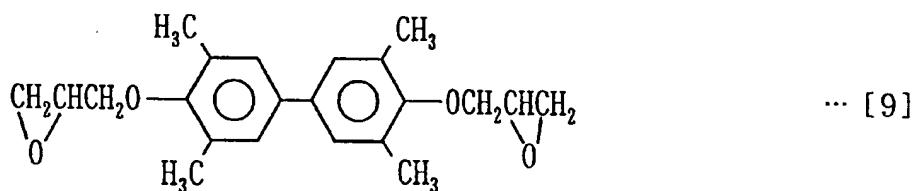


(4) オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂

エポキシ当量 200 g/eq。

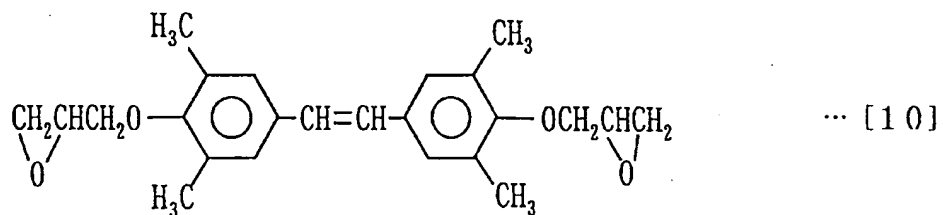
(5) エポキシ樹脂 3

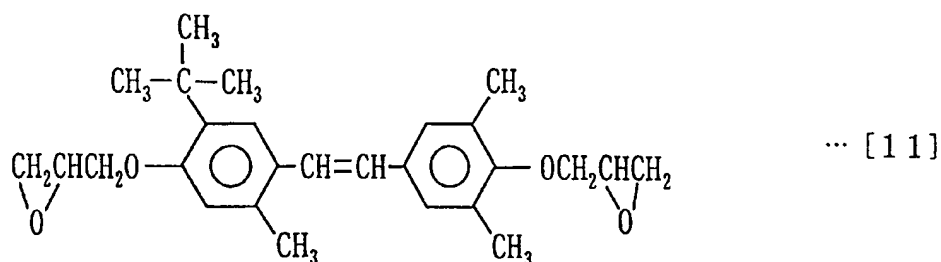
式〔9〕で示される構造を主成分とするエポキシ樹脂、エポキシ当量 190 g/eq。



(6) エポキシ樹脂 4

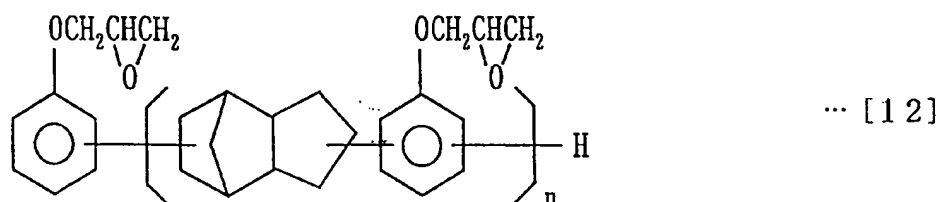
式〔10〕で示される構造を主成分とする樹脂 60 重量%と、式〔11〕で示される構造を主成分とする樹脂 40 重量%との混合物、エポキシ当量 210 g/eq。





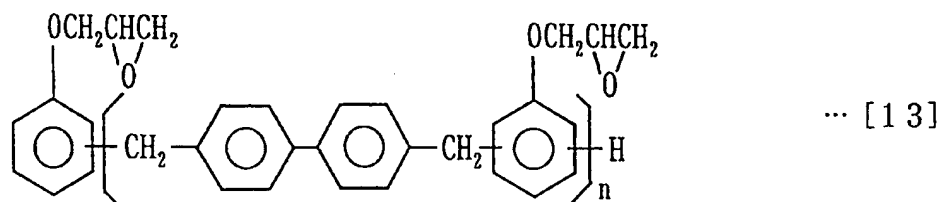
(7) エポキシ樹脂 5

式 [12] で示されるエポキシ樹脂、エポキシ当量 260 g/eq。



(8) エポキシ樹脂 6

式 [13] で示されるエポキシ樹脂、エポキシ当量 274 g/eq。

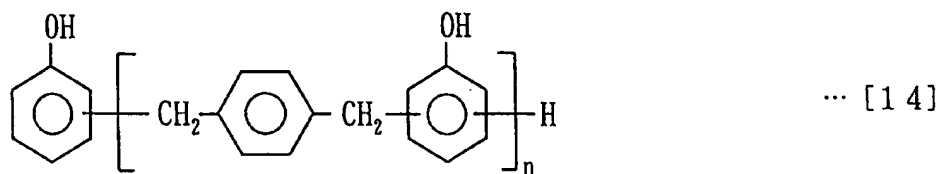


(9) フェノールノボラック樹脂

軟化点 95℃、水酸基当量 104 g/eq。

(10) フェノール樹脂 1

式 [14] で示されるフェノール樹脂、水酸基当量 175 g/eq。



(11) イオン捕捉剤 1



(12) イオン捕捉剤2

ハイドロタルサイト系化合物〔協和化学工業(株)製、DHT-4H〕。

なお、実施例及び比較例において、評価は下記の方法により行った。

(1) ガラス転移温度

低圧トランスファー成形機を用いて、175℃、70kg/cm²、120秒の条件でガラス転移温度測定用サンプルを成形した。その後、175℃で8時間ポストキュアを行った。サンプルの寸法は、15mm×6mm×3mmとした。測定は熱機械分析装置を用いて、試験片の温度上昇に伴う熱膨張を測定し、ガラス転移温度を求めた。

(2) 難燃性

低圧トランスファー成形機を用いて、175℃、70kg/cm²、120秒の条件で、寸法12.7mm×12.7mm×1.6mmの試験片を成形し、23℃、相対湿度50%で48時間処理したのち、UL94垂直法に準じて、難燃性の評価を行った。

(3) 高温保管性

低圧トランスファー成形機を用いて、175℃、70kg/cm²、120秒の条件で、3.0mm×3.2mmのテスト用チップ素子を16pDIPに封止した。その後、175℃で8時間ポストキュアを行った。このテスト用半導体装置を、185℃の大気雰囲気中に保管し、一定時間ごとに常温で電気抵抗値を測定した。テスト用半導体装置の総数は10個とし、電気抵抗値が初期値の2倍となったものを不良とみなし、不良個数が総数の半分を超えた時間を、不良発生時間とした。

(4) 耐半田クラック性

低圧トランスファー成形機を用いて、175℃、70kg/cm²、120秒の条件で、0.9mm×0.9mmのテスト用チップ素子を80pQFPに封止した。その後、175℃で8時間ポストキュアを行った。85℃、湿度85%で処理し、IRリフロー240℃で表面クラック観察を行った。

(5) 耐湿信頼性

低圧トランスファー成形機を用いて、175℃、70kg/cm²、120秒の条

件で、3.0mm×3.5mmのテスト用チップ素子を16pDIPに封止し、プレッシャークッカーテスト（125℃、相対湿度100%）を行い、回路のオープン不良を測定し、オープン不良発生時間を耐湿信頼性とした。

実施例1

ビフェニル型エポキシ樹脂 [油化シェルエポキシ(株)製、YX4000K、融点105℃、エポキシ当量185 g/eq] 23.2重量部

モリブデン酸亜鉛 1.0重量部

(3MgO・4SiO₂をモリブデン酸亜鉛で被覆したもので、被覆したモリブデン酸亜鉛の量を配合量として表す。)

フェノールノボラック樹脂 [軟化点95℃、水酸基当量104 g/eq]

13.0重量部

1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]ウンデセン-7 (以下、DBUと略す。)

0.8重量部

溶融球状シリカ粉末 (平均粒径15 μm) 69.6重量部

カーボンブラック 2.4重量部

カルナバワックス 2.4重量部

を常温でスーパーミキサーを用いて混合し、70～100℃でロール混練し、冷却後粉碎して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物をタブレット化し、評価した。

ガラス転移温度は、138℃であった。難燃性は、UL規格V-0相当であった。高温保管性は、1,200時間であった。耐半田クラック性試験において、6個のサンプルすべてについて、表面クラックは認められなかった。

実施例2～7及び比較例1～2

第1表に示す配合に従い、実施例1と同様にして樹脂組成物を調製し、評価した。なお、実施例4においては、エポキシ樹脂として式〔7〕で示されるヒドロキノン型エポキシ樹脂を用いた。実施例5においては、エポキシ樹脂として式〔8〕で示されるスチルベン型エポキシ樹脂を用いた。

評価結果を、第1表に示す。

第1表

第1表

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ビフェニル型エポキシ化合物 | 23.2 | 23.2 | 23.2 | - | - | 23.2 | 23.2 | 21.7 | 21.7 |
| エポキシ樹脂 1 (式 [7]) | - | - | - | 22.2 | - | - | - | - | - |
| エポキシ樹脂 2 (式 [8]) | - | - | - | - | 26.4 | - | - | - | - |
| モリブデン酸亜鉛 | 1.0 | 2.0 | 4.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | - | - |
| イオン捕捉剤 1 | - | - | - | - | - | 3.7 | - | - | - |
| イオン捕捉剤 2 | - | - | - | - | - | - | 3.7 | - | 3.7 |
| フェノールノボラック樹脂 | 13.0 | 13.0 | 13.0 | 13.0 | 13.0 | 13.0 | 13.0 | 13.0 | 13.0 |
| 三酸化アンチモン | - | - | - | - | - | - | - | 2.2 | 2.2 |
| 臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂 | - | - | - | - | - | - | - | 2.8 | 2.8 |
| DBU | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 |
| 溶融球状シリカ (平均粒径 15 μ m) | 696 | 696 | 696 | 696 | 696 | 696 | 696 | 696 | 696 |
| カーボンブラック | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 |
| カルナバワックス | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 |
| ガラス転移温度 | 138 | 139 | 136 | 131 | 132 | 137 | 135 | 134 | 136 |
| 難燃性 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |
| 高温保管性 (時間) | 1200 | 1300 | 1300 | 1100 | 1000 | 1300 | 1300 | 300 | 400 |
| 耐半田クラック性 | 0/6 | 0/6 | 0/6 | 0/6 | 0/6 | 0/6 | 0/6 | 0/6 | 1/6 |

第1表に見られるように、実施例1～7及び比較例1～2のエポキシ樹脂組成物は、すべてUL規格V-0相当の難燃性を有するが、 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$ をモリブデン酸亜鉛で被覆した難燃剤を配合した実施例1～7のエポキシ樹脂組成物がすべて1,000時間以上の高温保管性を示すのに対して、三酸化アンチモンと臭素化ビスフェノールAエポキシ樹脂を併用して難燃剤とした比較例1～2のエポキシ樹脂組成物の高温保管性は300～400時間と短い。

実施例8

オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 [エポキシ当量200 g/eq]

105重量部

フェノールノボラック樹脂 [水酸基当量104 g/eq]

55重量部

1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]ウンデセン-7 (以下、DBUと略す。)

3重量部

熔融球状シリカ (平均粒径22 μm)

380重量部

熔融破碎シリカ (平均粒径15 μm)

300重量部

平均粒径27 μm 、比表面積4.0 m^2/g の熔融球状シリカ7重量部あたり、モリブデン酸亜鉛3重量部で被覆したもの (以下、難燃剤Aという。難燃剤Aの平均粒径30 μm 、最大粒径74 μm 。)

150重量部

カーボンブラック

2重量部

カルナバワックス

5重量部

を常温でスーパーミキサーを用いて混合し、70～100℃でロール混練し、冷却後粉碎して樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物の難燃性は、UL規格V-0相当であった。耐湿信頼性は、500時間であった。

実施例9～16及び比較例3～7

第2表及び第3表に示す配合に従い、実施例8と同様にして樹脂組成物を調製し、評価した。結果を第2表及び第3表に示す。

なお、比較例7では、平均粒径27 μm 、比表面積4.0 m^2/g の熔融球状シリカを用いた。

第2表-1

| | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 | 実施例11 | 実施例12 |
|--------------------------|------|------|-------|-------|-------|
| オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 | 105 | 79 | 64 | — | — |
| エポキシ樹脂3 (式[9]) | — | — | — | 52 | — |
| エポキシ樹脂4 (式[10] + [11]) | — | — | — | — | 55 |
| エポキシ樹脂5 (式[12]) | — | — | — | — | — |
| エポキシ樹脂6 (式[13]) | — | — | — | — | — |
| フェノールノボラック樹脂 | 55 | 41 | — | — | — |
| フェノール樹脂1 (式[14]) | — | — | 56 | 48 | 45 |
| DBU | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 熔融球状シリカ (平均粒径22 μ m) | 380 | 770 | 770 | 840 | 840 |
| 熔融破砕シリカ (平均粒径15 μ m) | 300 | — | — | — | — |
| 難燃剤A | 150 | 100 | 100 | 50 | 50 |
| 難燃剤B | — | — | — | — | — |
| イオン捕捉剤1 | — | — | — | — | — |
| イオン捕捉剤2 | — | — | — | — | — |
| カーボンブラック | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| カルナバワックス | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 難燃性 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |
| 耐湿信頼性 (時間) | 500 | 500 | 480 | 450 | 450 |

第2表-2

| | 実施例13 | 実施例14 | 実施例15 | 実施例16 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 | — | — | — | — |
| エポキシ樹脂3 (式 [9]) | — | — | 52 | 52 |
| エポキシ樹脂4 (式 [10] + [11]) | — | — | — | — |
| エポキシ樹脂5 (式 [12]) | 86 | — | — | — |
| エポキシ樹脂6 (式 [13]) | — | 73 | — | — |
| フェノールノボラック樹脂 | 34 | — | — | — |
| フェノール樹脂1 (式 [14]) | — | 47 | 48 | 48 |
| DBU | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 溶融球状シリカ (平均粒径 $22\mu\text{m}$) | 750 | 850 | 860 | 860 |
| 溶融破砕シリカ (平均粒径 $15\mu\text{m}$) | — | — | — | — |
| 難燃剤A | 120 | 20 | 20 | 20 |
| 難燃剤B | — | — | — | — |
| イオン捕捉剤1 | — | — | 10 | — |
| イオン捕捉剤2 | — | — | — | 10 |
| カーボンブラック | 2 | 2 | 2 | 2 |
| カルナバワックス | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 難燃性 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |
| 耐湿信頼性 (時間) | 400 | 500 | 500 | 500 |

第3表

| | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 |
|---------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 | 105 | 79 | 89 | — | 79 |
| エポキシ樹脂3 (式[9]) | — | — | — | 63 | |
| フェノールノボラック樹脂 | 55 | 41 | 51 | — | 41 |
| フェノール樹脂1 (式[14]) | — | — | — | 57 | — |
| DBU | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 溶融球状シリカ (平均粒径 $2.2\mu\text{m}$) | 380 | 870 | 370 | 870 | 770 |
| 溶融破碎シリカ (平均粒径 $1.5\mu\text{m}$) | 450 | — | 450 | — | — |
| 溶融球状シリカ (平均粒径 $2.7\mu\text{m}$ 、 比表面積 $4.0\text{m}^2/\text{g}$) | — | — | — | — | 100 |
| カーボンブラック | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| カルナバワックス | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 三酸化アンチモン | — | — | 20 | — | — |
| 臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂 | — | — | 10 | — | — |
| 難燃性 | 全焼 | V-2 | V-0 | V-1 | V-2 |
| 耐湿信頼性 (時間) | 500 | 500 | 500 | 450 | 500 |

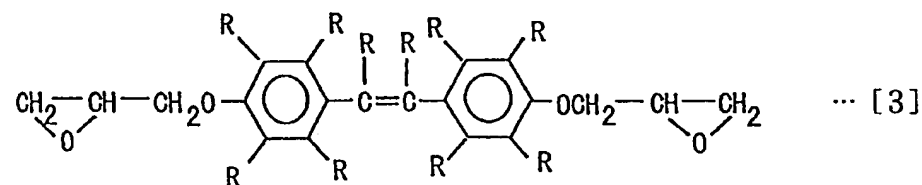
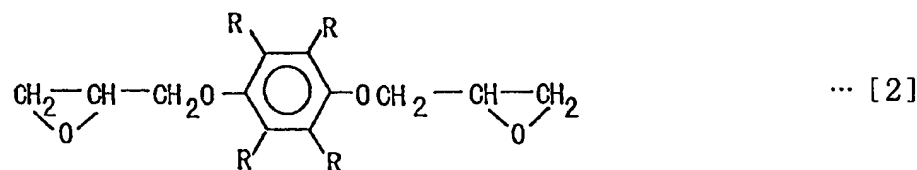
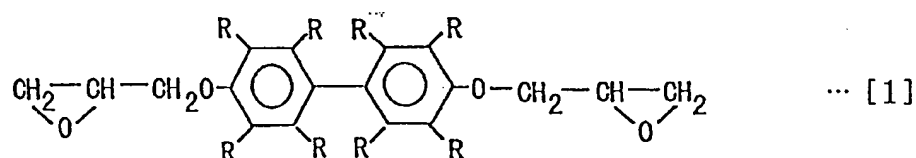
第2表に見られるように、平均粒径 $27\mu\text{m}$ 、比表面積 $4.0\text{m}^2/\text{g}$ の熔融球状シリカ7重量部あたり、モリブデン酸亜鉛3重量部で被覆した難燃剤Aを配合した実施例8～16のエポキシ樹脂組成物は、アンチモン化合物も臭素化合物も含有しないにもかかわらず、三酸化アンチモンと臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂を配合した比較例5のエポキシ樹脂組成物と同じ難燃性UL規格V-0相当、耐湿信頼性500時間という優れた性能を示す。これに対して、モリブデン酸亜鉛を添加していない比較例3、4、6及び7のエポキシ樹脂組成物は、いずれも難燃性UL規格V-0相当を満たすには至っていない。

産業上の利用可能性

本発明のエポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止することにより、難燃性、高温保管性、耐半田クラック性、耐湿信頼性に優れた半導体装置を得ることができる。

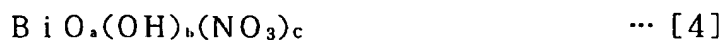
請求の範囲

1. (A) エポキシ樹脂、(B) フェノール樹脂硬化剤、(C) 硬化促進剤、(D) 無機充填材及び(E) モリブデン酸亜鉛を必須成分とすることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。
2. モリブデン酸亜鉛が、無機系物質を被覆してなる請求項1記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。
3. 無機系物質が、溶融球状シリカである請求項2記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。
4. エポキシ樹脂が式〔1〕、式〔2〕又は式〔3〕で示される結晶性エポキシ樹脂である請求項1、2又は3記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

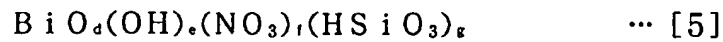


(ただし、式中、Rは水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～12のアルキル基であり、複数のRはたがいに同一であっても異なってもよい。)

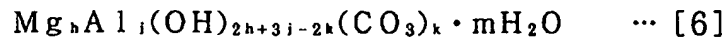
5. 請求項1、2、3又は4記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物が、さらに式〔4〕、式〔5〕又は式〔6〕で示されるイオン捕捉剤を含むことを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。



(ただし、式中、 $a=0.9\sim 1.1$ であり、 $b=0.6\sim 0.8$ であり、 $c=0\sim 0.4$ である。)



(ただし、式中、 $d=0.9\sim 1.1$ であり、 $e=0.6\sim 0.8$ であり、 $f+g=0.2\sim 0.4$ である。)



(ただし、式中、 $0 < j/h \leq 1$ であり、 $0 \leq k/j < 1.5$ であり、 m は正数である。)

6. 請求項1、2、3、4又は5記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて封止してなることを特徴とする半導体装置。